

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-120839

(43)Date of publication of application : 28.06.1985

(51)Int.Cl.

C07C 69/82

C07C 67/08

C08G 63/22

(21)Application number : 58-227958

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1983

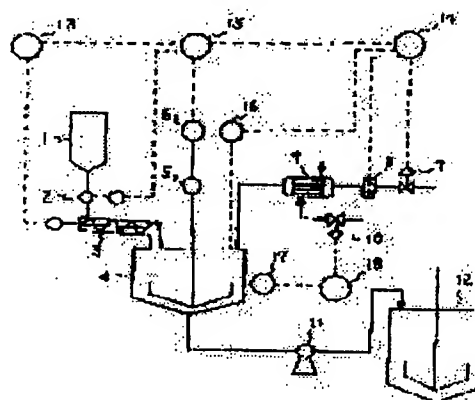
(72)Inventor : OTAKE SHOICHI  
MARUTA KAZUMI

## (54) METHOD FOR CONTINUOUS SUPPLY OF SLURRY OF TEREPHTHALIC ACID AND ETHYLENE GLYCOL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To keep the raw material molar ratio of a slurry at a constant value and reduce the fluctuation in esterification reaction ratio, by controlling the amount of the raw material to be fed according to the fluctuation in the torque measured by a torque meter provided on an agitator of a slurry preparation tank of terephthalic acid and ethylene glycol.

CONSTITUTION: Terephthalic acid (TPA) is weighed by a screw conveyor 3, fed to a preparation tank 4, and mixed uniformly with ethylene glycol (EG) fed through a flowmeter 8 and a heat exchanger 9 by an agitator 5. The resultant slurry is then fed through a liquid supply pump 11 to an esterification reaction tank 12. A torque meter 6 is provided on the agitator 5, and the torque of the slurry is always detected to send the value to a molar ratio arithmetic unit 15. The computing operation is carried out using the value of a TPA weight controller 13. The number of revolutions of a rotary valve 2 and the screw conveyor 3 is adjusted to control the TPA weight using the above-mentioned value. The amount of the EG to be fed is mainly controlled by adjusting the opening degree of an EG flow control valve 7 by the measured value of liquid level in a level gauge 16.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-120839

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月28日

C 07 C 69/82

7055-4H

67/08

C 08 G 63/22

6537-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 テレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーの連続供給法

⑯ 特 願 昭58-227958

⑰ 出 願 昭58(1983)12月2日

⑱ 発 明 者 大 竹 昭 一 岡崎市百々西町16-7

⑲ 発 明 者 丸 田 和 己 岡崎市細川町山の神2-131

⑳ 出 願 人 日本エステル株式会社 岡崎市日名北町4番地1

㉑ 代 理 人 弁理士 児 玉 雄 三

明細書の浄書(内容に変更なし)

丸 田 和 己

## 1. 発明の名称

テレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーの連続供給法

## 2. 特許請求の範囲

(1) テレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーをスラリー調製槽で調製してエステル化反応槽に連続的に供給するにあたり、スラリー調製槽の攪拌機にトルクメータを設置してトルクを検知し、トルクの変動に応じてスラリー調製槽へ供給するテレフタル酸及び／又はエチレングリコールの量を制御することによりエステル化反応槽へ供給するスラリーのテレフタル酸とエチレングリコールとのモル比を常時一定に保持することを特徴とするテレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーの連続供給法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はテレフタル酸(以下TPAという。)

とエチレングリコール(以下EGという。 )とのスラリーの連続供給法に関し、さらに詳しくはエステル化反応槽へ供給するスラリーのTPAとEGとのモル比を一定に制御することによりエステル化反応系中のTPAとEGとのモル比を安定させ、エステル化反応生成物(以下オリゴマーという。 )のエステル化反応率のバラツキを減少させる方法に関する。

繊維やフィルム、樹脂に用いられるポリエチレンテレフタレート(以下PET)の製造方法として、従来、ジメチルテレフタレート(以下DMT)を原料とする方法が採用されていたが、近年、高純度TPAの製造が可能となったため、TPAとEGとを直接エステル化する方法が広く採用されるようになってきた。従来一般に行われている回分法に比べ連続法の方が経済的にも製品品質の均一性の点からも非常に有利であり、連続法が広く採用されている。

この方法は従来のジメチルテレフタレートを原料とする方法に比較して、TPAのエステル化反応が触媒を加えなくてもかなり速やかに進行する

ので、一般的に耐熱分解性に優れた高分子量ポリエステルが容易に得られるという特徴を有し、さらに従来法と異なりエステル化工程でメタノールを留去、回収、精製する設備が不要であり、省エネルギーの面でも有利である。

しかし、TPAはEGに難溶であるためエステル化反応は、通常、不均一系のスラリー状態で進めなければならない、そのため特別な工夫を必要とする。また、エステル化反応中に反応温度、圧力等の変動、供給する原料比率の変動等種々の要因によりエステル化反応率が一定せず、オリゴマー中のエーテル結合の生成量が変動し、最終的に得られるポリエステル中のジエチレングリコール含有量もバラツキが大きくなる等の問題点もある。

エステル化反応の進行状況は、通常、生成する水の留出量で判定するか、あるいは反応系中より反応物を採取し、反応率を測定してTPAあるいはEGの供給量を調整することによりエステル化反応を制御する方法が採用されているが、前者では留出する水とEGの組成が逐次変化するため、一

定量が連続的に留出せず、組成の変動も大きい。一方、後者の場合はエステル化反応率を測定し、結果が判明する時点と試料採取時との間にタイムラグがあり、エステル化反応率を精度よく制御するには限界があった。この問題を解決するためいくつかの提案がなされている。例えば、エステル化反応物の電気伝導度を測定してエステル化反応率を制御する方法（特開昭48-103537号）があるが、温度変化や電極詰まり等により、精度よく安定して制御することが困難で、満足な方法とはいえない。

TPAとEGとのスラリーを連続的にエステル化反応槽に供給してエステル化反応を実施するに際し、エステル化反応率が設定値に対し比較的大きく変動するのは、主に、TPA供給が精度よく行われないことによるものである。例えば、TPAのスラリー調製槽への供給をスクリーコンベアで行う場合、TPAがスクリーやケーシングに付着、脱落を繰り返すことにより、スラリー調製槽への実際の供給量が設定値に対し数%変動する

ことはさけ難い。

本発明はこのような好ましくない現象から生ずるオリゴマーの反応率の変動を解消する方法を提供するものであり、TPAとEGとのスラリーをスラリー調製槽で調製してエステル化反応槽に連続的に供給するにあたり、スラリー調製槽の攪拌機にトルクメータを設置してトルクを検知し、トルクの変動に応じてスラリー調製槽へ供給するTPA及び／又はEGの量を制御することによりエステル化反応槽に供給するスラリーのTPAとEGのモル比を常時一定に保持することを特徴とするものである。

本発明を図面に従って具体的に説明する。

第1図は本発明の実施態様を示したものである。サイロ1に貯えられたTPAはロータリーバルブ2によりスクリーコンベア3へ供給される。このスクリーコンベア3へ供給されたTPAは重量をロードセルにて測定された後、スラリー調製槽4に供給される。一方、EGは流量コントローラ7、流量計8、熱交換器9を経てスラリー調

製槽4に供給される。スラリー調製槽4でTPAとEGとを攪拌機5により均一に混合してスラリーを調製する。得られたスラリーは送液ポンプ11によりエステル化反応槽12に供給される。このスラリー供給量はエステル化反応槽12での必要量に応じて、送液ポンプ11の回転数を増減して制御される。TPAの供給量をスクリーコンベア3内のロードセルにて測定し、この値をTPA重量コントローラ13に送り、設定重量と供給重量を比較する。同時にこの値はモル比演算器15に送られる。またスラリー調製槽4の攪拌機（モータ）5に設けたトルクメータ6はスラリーのトルクを常時検出しこの値をモル比演算器15に送る。モル比演算器15では前記したTPA重量コントローラ13及びトルクメータ6の値を演算処理する。この値をロータリーバルブ2及びTPA重量コントローラ13を介してスクリーコンベア3に送り、ロータリーバルブ2、スクリーコンベア3の回転数を調整してTPA重量を制御する。

EGの供給量は次のようにして制御する。すな

わち、スラリー調製槽4の液面を設定値に保持するため、液面計16により液面を測定し、この値をEG流量コントローラ14に送り、EG流量コントローラ14は設定液面の範囲を保持するEG量を計算するようにEG流量コントロール弁7の開度を調整してEG量を制御する。

また、本発明ではEG/TPAのモル比が低下してスラリー調製槽の攪拌トルクが高くなった場合にはその信号を前記EG流量コントロール弁7に与えて、その開度をさらに制御できる。

また、スラリー調製槽4の温度を温度計17により測定し、この値を温度コントローラ18に送り、温度コントローラ18はスラリー調製槽4を設定温度に保持するように熱交換器9の温度コントロール弁10の開度を調整し、熱媒の流量を制御してスラリー調製槽の温度を設定範囲にコントロールする。これにより、温度変動によるトルク変動を抑えることができる。

本発明において、EG/TPAモル比の設定範囲は1.0~2.0、また、スラリー調製槽の温度は

60℃以上が好ましい。

第2図はTPAとEGとのスラリーの見掛け粘度と温度の関係を示したもので、(イ)はEG/TPAモル比1.0、(ロ)は同じく1.5、(ハ)は同じく2.0、(ニ)は同じく2.5の場合を示す。図から明らかなように、スラリーのモル比のわずかな変化が粘度差として拡大され、攪拌トルク変化量が精度よく検知可能なモル比2.0以下の範囲が好ましく、一方、スラリー調製槽4の温度はスラリーの粘度が十分高く、スラリーのモル比のわずかな変化が粘度差として拡大され、攪拌トルクの変化量が精度よく検知可能な60℃以上の範囲が好ましいのである。

EG/TPAモル比が2.0を超えたり、あるいはスラリー調製槽の温度が60℃未満では、スラリーのモル比の変化が粘度差として現れにくいので、攪拌トルクの変化が精度よく検出できず、好ましくない。なお、EG/TPAモル比が1.0未満の場合にはスラリー自体の流動性が著しく損なわれるので連続エステル化自体がスムーズに行か

ず論外である。

本発明の方法でスラリーを供給することによりスラリーのモル比変化はほとんどなくなり、このためオリゴマーのエステル化反応率の変化も微少な幅となって安定した操業性を維持して制御が可能となる。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

なお、スラリーのEG/TPAモル比は、スラリーをアルカリ水溶液に還流下に溶解し、冷却後過剰のアルカリを酸で逆滴定してTPA量を求め残りをEG量として算出した。また、エステル化反応率は、常法によってオリゴマーの酸価とケン化価とを測定して算出した。

#### 実施例及び比較例

第1図に示した装置を用いて、TPA及びEGの供給量の設定をTPA166重量部(1.0モル部)に対しEG93重量部(1.5モル部)の割合とし、連続的にスラリー調製槽へ供給してスラリーを調製した。スラリー調製槽の攪拌モータに設

けたトルクメータの設定値を2.62KWとし、前記したTPA/EG供給量によるスラリーのトルク変化を検知してモル比演算器にフィードバックし、モル比演算器で演算処理した値に対応してロータリーバルブ、スクリュコンベアの回転数を調整してTPA供給量を微調整し、EG/TPAのモル比を制御した。この間トルクメータの変化に対応する時間にスラリーを採取し、EG/TPAのモル比を測定した。

なお、スラリー調製槽の内温は80℃にコントロールした。

このようにして調製されたスラリーを送液ポンプにより連続的に抜き出し、エステル化反応槽に供給してエステル化反応を行った。反応中は4時間ごとにオリゴマーを採取し、反応率を測定した。

スラリー調製槽の攪拌トルク、EG/TPAモル比、エステル化反応率の測定結果(10日間運転したときの変動幅)を第1表に示した。

なお、比較のためスラリー調製槽のトルクを測定せず、TPA供給量の微調整を行わなかった他

は実施例と同じ操作を行った結果を第1表に示した。

上記のごとく本発明の方法を採用することによりエステル化反応を安定して連続的に行うことができた。

第1表

	スラリー調製槽 攪拌トルク (kW)	EG/TPA モル比	エステル化反応率 (%)
実施例	2.60~2.65	1.47~1.53	94.7~95.3
比較例	—	1.45~1.55	94.5~96.0

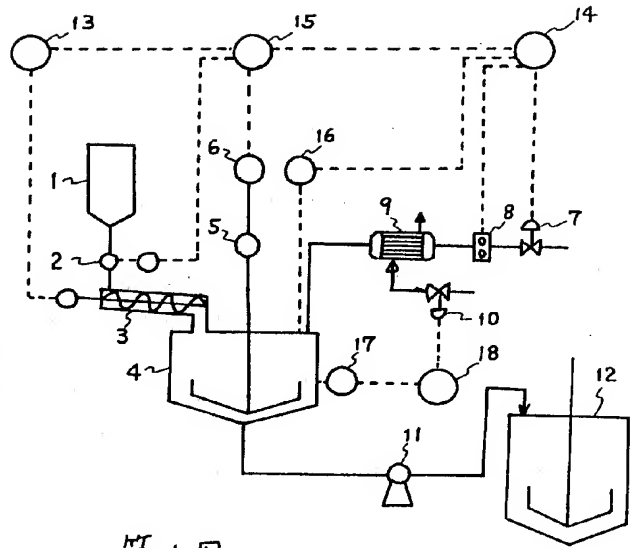
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施態様を示すフローシート、第2図はTPAとEGとのスラリーの温度と粘度との関係を示す図である。

- 1: TPAサイロ, 4: スラリー調製槽,  
5: 攪拌機, 6: トルクメータ,  
7: EG流量コントロール弁, 8: EG流量計,  
12: エステル化反応槽,  
13: TPA重量コントローラ,  
14: EG流量コントローラ, 15: モル比演算器。

特許出願人 日本エステル株式会社

代理人 児玉雄三



第1図

## 手続補正書 (方式)

昭和59年3月8日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

特願昭58-227958号

## 2. 発明の名称

テレフタル酸とエチレングリコールとの  
スラリーの連続供給方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 愛知県岡崎市日名北町4番地1

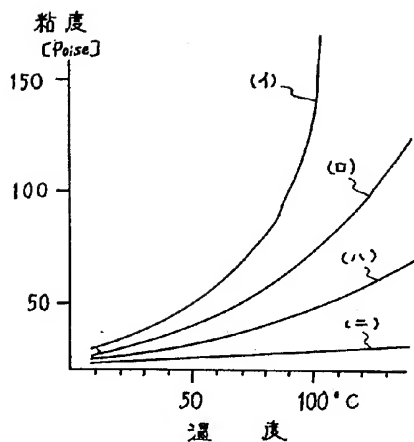
名称 ニッポン  
日本エステル株式会社

代表者 中井 茂

## 4. 代理人

住所 東京都文京区千石3-30-10

氏名 (6257) 児玉雄三



第2図

5. 補正命令の日付

昭和59年2月8日

(発送日 昭和59年2月28日)

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)